

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ПРОПАНА В ВОЗДУХЕ

Н. С. Титова, П. С. Кулешов, А. М. Старик

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

Разработана детальная кинетическая модель воспламенения и горения пропана в воздухе, содержащая 599 реакций с участием 92 компонентов и включающая как высоко-, так и низкотемпературный механизм окисления. Проведено тестирование модели на экспериментальных данных по времени задержки воспламенения, по конверсии пропана при низкотемпературном окислении, по изменению концентраций компонентов при пиролизе пропана, а также по скорости распространения ламинарного пламени. Тестирование модели выполнено в широком диапазоне начальной температуры смеси $T_0 = 680 \div 1900$ К, давления $p_0 = 0.17 \div 30$ атм и коэффициента избытка топлива $\phi = 0.13 \div 2$.

Ключевые слова: окисление, горение, кинетический механизм, пропан, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеводородные топлива широко используются как в стационарных энергетических установках, так и в двигателях различных транспортных систем, включая реактивные двигатели. Для улучшения характеристик этих систем необходимо обеспечить более высокую полноту сгорания, уменьшить концентрацию экологически опасных компонентов в продуктах сгорания, расширить пределы устойчивого горения и организовать эффективное сжигание топливовоздушной смеси в укороченных камерах сгорания. Это требует углубленного понимания кинетики цепных процессов в таких смесях.

Следует отметить, что за прошедшие двадцать лет достигнут значительный прогресс в исследовании кинетики воспламенения и горения как предельных [1–15], так и непредельных [16–23] углеводородов. При этом были созданы детальные и редуцированные реакционные механизмы, описывающие с приемлемой точностью экспериментальные данные в области высоких температур ($T > 1100$ К) как по воспламенению, так и по пиролизу различных углеводородов. В то же время многие вопросы в кинетике окисления углеводородных топлив в области низких температур ($T < 1100$ К) оста-

ются невыясненными. Так, не до конца понятна природа так называемого отрицательного температурного коэффициента для предельных углеводородов (C_nH_{2n+2} , $n \geq 3$), когда в некоторой области изменения начальной температуры топливовоздушной смеси (обычно $T_0 = 700 \div 950$ К) время задержки воспламенения уменьшается с понижением T_0 . Большинство предложенных реакционных механизмов даже качественно не могут описать экспериментальные результаты при $T_0 < 1100$ К.

Пропан занимает особое место в гомологическом ряду предельных углеводородов. С одной стороны, это самый легкий из относительно простых углеводородов, начиная с которого проявляются общие закономерности цепных процессов как в низко-, так и в высокотемпературной области, справедливые и для более тяжелых алканов. С другой стороны, пропан находится как бы на границе легких (CH_4 , C_2H_6) и более тяжелых (C_4H_{10} , C_5H_{12} и т. д.) углеводородов и на него распространяются те же закономерности процесса окисления, которые характерны для более легких алканов CH_4 , C_2H_6 . Поэтому реакционный механизм горения пропана должен включать механизмы окисления метана и этана, а также пропилена.

Кинетика окисления и пиролиза пропана интенсивно исследуется в течение последних 30 лет. Созданы реакционные механизмы, описывающие процессы окисления и горения пропана в воздухе [2, 6, 8–12], и накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по времени задержки воспламенения [1, 24–30],

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-08-00839, 09-08-92006) и программы Президента РФ по государственной поддержке молодых ученых и развития научных школ в России (проект НШ-3335.2010.8).

скорости распространения ламинарного пламени [31–33] и эволюции продуктов окисления и пиролиза в ударной трубе и проточном реакторе [34–36], являющийся основой для тестирования новых реакционных механизмов. Несмотря на это некоторые вопросы до сих пор остаются невыясненными. Так, например, большинство кинетических моделей окисления пропана [6, 8–10, 12] вообще не содержат низкотемпературный механизм окисления и не способны описать имеющиеся экспериментальные данные.

Целью данной работы являются анализ особенностей протекания цепных реакций при окислении пропана в низкотемпературной области и разработка более реалистичной модели, описывающей весь современный набор экспериментальных данных по воспламенению и горению пропана в воздухе или кислородно-аргоновых смесях.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Представленный в данной работе реакционный механизм основан на предыдущих работах авторов [3, 8, 18, 37, 38] и дополнен реакциями из [7, 39, 40], характерными для низкотемпературного окисления n -алканов. Реакционный механизм содержит 599 обратимых реакций с участием 92 компонентов и включает как низко-, так и высокотемпературный механизм окисления. В таблице приведены реакции с участием C_3H_8 и его производных, а также коэффициенты для вычисления констант скоростей прямых и обратных процессов $k_{+(-)q}$ в соответствии с формулой Аррениуса $k_q^0(T) = A_q T^{n_q} \exp(-E_q/RT)$, где A_q — предэкспоненциальный коэффициент, E_q — энергия активации q -й реакции, n_q — показатель степени, R — газовая постоянная, выбранные на основе рекомендаций [7, 8, 39, 40]. Константы обратных процессов, выражения для которых не включены в таблицу, вычислены на основе принципа детального равновесия. Необходимые для вычисления термодинамические данные взяты из работ [40, 41].

Кратко опишем основные каналы высоко- и низкотемпературного окисления пропана. Процесс начинается с диссоциации пропана и его взаимодействия с молекулой кислорода. Реакции диссоциации с образованием алкильных радикалов CH_3 , C_2H_5 , $n(i)C_3H_7$ (реакции № 1–3 в таблице) — эндотермические процессы. Из-за высокой энергии активации роль этих ре-

акций существенна только при высокой температуре. Реакция же $C_3H_8 + O_2 = n(i)C_3H_7 + H$ (№ 4) протекает как при высокой, так и при низкой температуре. Путь дальнейшей трансформации алкильного радикала зависит от температуры газа.

При высокой температуре ($T > 1100$ К) происходит диссоциация алкильного радикала $n(i)C_3H_7$ с образованием метильного радикала CH_3 или атома H и алкенов C_2H_4 или C_3H_6 (реакции № 21–24), а также окисление алкильного радикала в реакции $n(i)C_3H_7 + O_2 = C_3H_6 + HO_2$ (№ 25) с образованием алкена C_3H_6 . Далее алкены диссоциируют или взаимодействуют с другими молекулами с образованием меньших алкильных радикалов и различных оксосоединений.

При $T < 1000$ К наиболее важный процесс на стадии инициирования цепи — это рекомбинация алкильного радикала с молекулой кислорода с образованием алкилпероксидного радикала $n(i)C_3H_7O_2$ (№ 26). Этот процесс является экзотермическим. С увеличением температуры алкилпероксидный радикал $n(i)C_3H_7O_2$ быстро диссоциирует на алкильный радикал $n(i)C_3H_7$ и O_2 , а при низкой температуре подвергается трансформации в следующих последовательных процессах: внутримолекулярная изомеризация (реакции № 27–29), присоединение второй молекулы O_2 (реакции № 30–32), вторая внутримолекулярная изомеризация. В итоге образуется радикал $HOOC_3H_5OOH$. Далее в ходе последовательных реакций диссоциации этого радикала (реакции № 33, 34, 36, 37, 39, 40) образуются два гидроксильных и карбонильных радикалы. В результате из одного алкильного радикала $n(i)C_3H_7$ возникают три радикала — носители цепного механизма. Таким образом, образование алкилпероксидного радикала $n(i)C_3H_7O_2$ — самый важный процесс разветвления цепи при низкотемпературном окислении алканов.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Естественно, что любая кинетическая модель должна адекватно описывать известные экспериментальные данные. Традиционно для тестирования разработанных кинетических механизмов используются данные измерения времен задержки воспламенения, полученные в ударных трубах или в так называемых установках быстрого сжатия, дан-

Список реакций с участием C_3H_8 и его производных и соответствующие константы скорости

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль
1	$C_3H_8 = C_2H_5 + CH_3$	$1.7 \cdot 10^{16}$	0	84 840	$1.5 \cdot 10^{10}$	1	-320
2	$C_3H_8 = nC_3H_7 + H$	$7.6 \cdot 10^{15}$	-0.344	100 000	$2 \cdot 10^{13}$	0	0
3	$C_3H_8 = iC_3H_7 + H$	$7.2 \cdot 10^{14}$	-0.299	95 238	$2 \cdot 10^{13}$	0	0
4	$C_3H_8 + O_2 = i,nC_3H_7 + HO_2$	$4 \cdot 10^{13}$	0	47 500	$2 \cdot 10^{12}$	0	0
5	$C_3H_8 + H = nC_3H_7 + H_2$	$5.6 \cdot 10^7$	2	7 700	$9.1 \cdot 10^{12}$	0	14 460
6	$C_3H_8 + H = iC_3H_7 + H_2$	$8.7 \cdot 10^6$	2	5 000	$7.8 \cdot 10^{12}$	0	15 870
7	$C_3H_8 + O = nC_3H_7 + OH$	$1.1 \cdot 10^{14}$	0	7 850	$7.6 \cdot 10^{12}$	0	12 260
8	$C_3H_8 + O = iC_3H_7 + OH$	$2.8 \cdot 10^{13}$	0	5 200	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	9 610
9	$C_3H_8 + OH = nC_3H_7 + H_2O$	$5.8 \cdot 10^8$	1.4	850	$1 \cdot 10^9$	1.25	22 370
10	$C_3H_8 + OH = iC_3H_7 + H_2O$	$4.8 \cdot 10^8$	1.4	850	$8.5 \cdot 10^8$	1.25	22 370
11	$C_3H_8 + HO_2 = nC_3H_7 + H_2O_2$	$1.1 \cdot 10^{13}$	0	19 400	$2.3 \cdot 10^{12}$	0	9 830
12	$C_3H_8 + HO_2 = iC_3H_7 + H_2O_2$	$3.4 \cdot 10^{12}$	0	17 000	$6.9 \cdot 10^{11}$	0	7 430
13	$C_3H_8 + CH_3 = i,nC_3H_7 + CH_4$	$1.1 \cdot 10^{15}$	0	25 140	$4.4 \cdot 10^{15}$	0	32 120
14	$C_3H_8 + C_2H_3 = i,nC_3H_7 + C_2H_4$	$1 \cdot 10^{11}$	0	10 400	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	17 800
15	$C_3H_8 + C_2H_5 = i,nC_3H_7 + C_2H_6$	$1 \cdot 10^{11}$	0	10 400	$3.6 \cdot 10^{10}$	0	9 930
16	$C_3H_8 + C_3H_5 = nC_3H_7 + C_3H_6$	$7.9 \cdot 10^{11}$	0	20 500	$1 \cdot 10^{11}$	0	9 800
17	$C_3H_8 + C_3H_5 = iC_3H_7 + C_3H_6$	$2 \cdot 10^{11}$	0	16 100	$4 \cdot 10^{10}$	0	9 700
18	$C_3H_8 + CH_3O = i,nC_3H_7 + CH_3OH$	$3 \cdot 10^{11}$	0	7 000	$1.7 \cdot 10^{10}$	0	9 670
19	$2nC_3H_7 = C_3H_8 + C_3H_6$	$1.6 \cdot 10^{12}$	0	0	$4.1 \cdot 10^{12}$	0.146	65 476
20	$2iC_3H_7 = C_3H_8 + C_3H_6$	$2.4 \cdot 10^{12}$	0	0	$5.6 \cdot 10^{10}$	0.236	56 429
21	$nC_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$	$9.5 \cdot 10^{13}$	0	31 000	$2.2 \cdot 10^8$	1	5 790
22	$iC_3H_7 = C_2H_4 + CH_3$	$2 \cdot 10^{10}$	0	29 500	$4.6 \cdot 10^4$	1	4 290
23	$nC_3H_7 = C_3H_6 + H$	$1.3 \cdot 10^{14}$	0	37 000	$1 \cdot 10^{13}$	0	1 500
24	$iC_3H_7 = C_3H_6 + H$	$6.3 \cdot 10^{13}$	0	36 900	$1 \cdot 10^{13}$	0	1 500
25	$C_3H_6 + HO_2 = i,nC_3H_7 + O_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0	17 480	$1 \cdot 10^{12}$	0	5 000
26	$i,nC_3H_7 + O_2 = i,nC_3H_7O_2$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$4.4 \cdot 10^{18}$	-1	37 020
27	$nC_3H_7O_2 = (CH_2O_2H)CH_2CH_2$	$7.42 \cdot 10^{11}$	0	23 890	$5.31 \cdot 10^{12}$	-0.56	11 175
28	$nC_3H_7O_2 = (CH_2O_2H)CHCH_3$	$5.95 \cdot 10^{12}$	0	27 885	$1.91 \cdot 10^{12}$	-0.17	17 640
29	$iC_3H_7O_2 = CH_3(CHO_2H)CH_2$	$1.78 \cdot 10^{13}$	0	29 685	$1.16 \cdot 10^{14}$	-0.55	16 970
30	$(CH_2O_2H)CH_2CH_2 + O_2 =$ $= (CH_2O_2HCH_2CH_2O_2)$	$4.52 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.43 \cdot 10^{20}$	-1.63	35 690
31	$(CH_2O_2H)CHCH_3 + O_2 =$ $= (CH_2O_2HCHO_2)CH_3$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.2 \cdot 10^{25}$	-2.94	40 100
32	$CH_3(CHO_2H)CH_2 + O_2 =$ $= CH_3(CHO_2H)CH_2O_2$	$4.52 \cdot 10^{12}$	0	0	$2.61 \cdot 10^{22}$	-2.24	37 820

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль
33	$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2) =$ $= (\text{CHO})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}) + \text{OH}$	$1.73 \cdot 10^{11}$	0	22 000	$2.13 \cdot 10^4$	1.05	42 500
34	$(\text{CHO})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}) =$ $= (\text{CHO})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{OH}$	$1.1 \cdot 10^{16}$	0	43 450	$1.37 \cdot 10^{10}$	1.34	-920
35	$(\text{CHO})\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1 \cdot 10^{14}$	0	18 620	$1.74 \cdot 10^{25}$	-4.26	18 310
36	$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{HCHO}_2)\text{CH}_3 =$ $= (\text{CHO})(\text{CHO}_2\text{H})\text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.39 \cdot 10^{12}$	0	28 170	$6.23 \cdot 10^4$	1.23	48 500
37	$(\text{CHO})(\text{CHO}_2\text{H})\text{CH}_3 =$ $= (\text{CHO})(\text{CHO})\text{CH}_3 + \text{OH}$	$7 \cdot 10^{15}$	0	41 540	$1.30 \cdot 10^{10}$	1.35	-3 628
38	$(\text{CHO})(\text{CHO})\text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_3\text{CHO}$	$1 \cdot 10^{14}$	0	13 272	$1.09 \cdot 10^{24}$	-4.12	17 045
39	$\text{CH}_3(\text{CHO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{O}_2 =$ $= \text{CH}_3(\text{CO})(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}) + \text{OH}$	$6.93 \cdot 10^{11}$	0	24 600	$8.32 \cdot 10^2$	1.7	45 000
40	$\text{CH}_3(\text{CO})(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}) =$ $= \text{CH}_3(\text{CO})(\text{CH}_2\text{O}) + \text{OH}$	$1.1 \cdot 10^{16}$	0	43 450	$4.75 \cdot 10^9$	1.5	1 945
41	$\text{CH}_3(\text{CO})(\text{CH}_2\text{O}) = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1 \cdot 10^{14}$	0	15 613	$7.47 \cdot 10^{25}$	-4.55	19 720
42	$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2 =$ $= \text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	0	15 000	0	0	0
43	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	$5.13 \cdot 10^{15}$	0	63 000	$9.08 \cdot 10^{28}$	-5.28	66 360
44	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{OH} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	0	0	0
45	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{H} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2.63 \cdot 10^7$	2	5 000	0	0	0
46	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{O} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$8.43 \cdot 10^{13}$	0	5 200	0	0	0
47	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{HO}_2 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	15 030	0	0	0
48	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{CH}_3 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 000	0	0	0
49	$\text{*CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O*} + \text{CH}_3\text{O}_2 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	18 990	0	0	0
50	$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H})\text{CHCH}_3 =$ $= \text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	0	15 636	0	0	0
51	$\text{CH}_3(\text{CHO}_2\text{H})\text{CH}_2 =$ $= \text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{10}$	0	15 636	0	0	0
52	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{14}$	0	60 000	$2.97 \cdot 10^{11}$	0	50 000
53	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{OH} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{12}$	0	0	0	0	0
54	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{H} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2.63 \cdot 10^7$	2	5 000	0	0	0
55	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{O} =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	$8.43 \cdot 10^{13}$	0	5 200	0	0	0

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль
56	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{HO}_2 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	15 000	0	0	0
57	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{CH}_3 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$2 \cdot 10^{11}$	0	10 000	0	0	0
58	$\text{CH}_3(\text{*CHOCH}_2\text{*}) + \text{CH}_3\text{O}_2 =$ $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	$1 \cdot 10^{13}$	0	18 990	0	0	0
59	$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2 =$ $= \text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3 \cdot 10^{14}$	0	30 320	0	0	0
60	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{H}$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0	26 015	—	—	—
61	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HO}_2 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	$4.6 \cdot 10^{10}$	0	−2 600	$3 \cdot 10^{12}$	0	39 000
62	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_4 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	$1.1 \cdot 10^{13}$	0	20 460	$7.6 \cdot 10^{11}$	0	1 280
63	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	$7.1 \cdot 10^{11}$	0	17 110	$2 \cdot 10^{10}$	0	15 000
64	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0	20 450	—	—	—
65	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_5$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 900	$2 \cdot 10^{10}$	0	15 000
66	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 =$ $= n,i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + n\text{C}_3\text{H}_7$	$1.7 \cdot 10^{13}$	0	20 450	—	—	—
67	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8 =$ $= i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + i\text{C}_3\text{H}_7$	$2 \cdot 10^{12}$	0	17 000	—	—	—
68	$n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} =$ $= n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	9 000	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
69	$i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} =$ $= i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	9 000	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
70	$n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} =$ $= n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$	$6.3 \cdot 10^{12}$	0	19 360	$1 \cdot 10^9$	0	10 000
71	$i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} =$ $= i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$	$6.3 \cdot 10^{12}$	0	19 360	$1 \cdot 10^9$	0	10 000
72	$n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} =$ $= n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	0	10 000	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
73	$i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} =$ $= i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	0	10 000	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
74	$i,n\text{C}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2 = i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{OH}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	0	0	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
75	$i,n\text{C}_3\text{H}_7 + \text{CH}_3\text{O}_2 = i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	0	−1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
76	$i,n\text{C}_3\text{H}_7 + i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 = i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	0	−1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
77	$n,i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + i,n\text{C}_3\text{H}_7 = n,i\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	$3.8 \cdot 10^{12}$	0	−1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
78	$i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} = i,n\text{C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{OH}$	$4 \cdot 10^{15}$	0	43 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	0

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль
79	$nC_3H_7O = C_2H_5 + CH_2O$	$1 \cdot 10^{15}$	0	21 600	$1 \cdot 10^7$	1	13 600
80	$iC_3H_7O = CH_3 + CH_3CHO$	$4 \cdot 10^{14}$	0	17 200	$1 \cdot 10^7$	1	13 600
81	$C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3$	$6.3 \cdot 10^{15}$	0	85 800	$1 \cdot 10^{10}$	1	0
82	$C_3H_6 = C_3H_5 + H$	$1 \cdot 10^{13}$	0	78 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	0
83	$C_3H_6 + O_2 = C_3H_5 + HO_2$	$1 \cdot 10^{14}$	0	39 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	0
84	$C_3H_6 + OH = C_3H_5 + H_2O$	$1 \cdot 10^{13}$	0	3 060	$3.8 \cdot 10^7$	0	72 750
85	$C_3H_6 + OH = C_2H_5 + CH_2O$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$5.8 \cdot 10^{12}$	0	17 301
86	$C_3H_6 + OH = CH_3CHO + CH_3$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	20 400
87	$C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$	$6.8 \cdot 10^4$	2.56	-1 128	$1.3 \cdot 10^4$	2.56	28 719
88	$C_3H_6 + O = C_2H_4 + CH_2O$	$6.8 \cdot 10^4$	2.56	-1 128	$6.6 \cdot 10^4$	2.56	80 314
89	$C_3H_6 + O = CH_3CO + CH_3$	$6.8 \cdot 10^4$	2.56	-1 130	$1 \cdot 10^4$	2.56	36 640
90	$C_3H_6 + H = C_3H_5 + H_2$	$5 \cdot 10^{12}$	0	1 496	$1.5 \cdot 10^{12}$	0	17 651
91	$C_3H_6 + HO_2 = C_3H_5 + H_2O_2$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 859	$3.4 \cdot 10^{10}$	0	14 669
92	$C_3H_6 + CH_3 = C_3H_5 + CH_4$	$1.6 \cdot 10^{12}$	0	8 800	$1.3 \cdot 10^{13}$	0	25 480
93	$C_3H_6 + C_2H_3 = C_3H_5 + C_2H_4$	$3 \cdot 10^{12}$	0	14 459	$7.9 \cdot 10^{10}$	0	12 366
94	$C_3H_6 + C_2H_4 = C_3H_5 + C_2H_5$	$1 \cdot 10^{10}$	0	49 860	$1.3 \cdot 10^{12}$	0	0
95	$C_3H_6 + C_2H_5 = C_3H_5 + C_2H_6$	$1 \cdot 10^{11}$	0	9 772	$7.9 \cdot 10^{11}$	0	20 443
96	$C_3H_6 + HCO = C_3H_5 + CH_2O$	$1 \cdot 10^{13}$	0	27 922	$7.9 \cdot 10^{10}$	0	12 366
97	$C_3H_6 + CH_3O = C_3H_5 + CH_3OH$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	3 989	$6.8 \cdot 10^9$	0	8 975
98	$C_3H_6 + CH_3O_2 = C_3H_5 + CH_3O_2H$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 859	$2 \cdot 10^{10}$	0	14 958
99	$C_3H_5 + CH_3CHO = C_3H_6 + CH_3CO$	$7.9 \cdot 10^{10}$	0	12 366	$1 \cdot 10^{13}$	0	27 922
100	$C_3H_6 + CH_3CO_3 = C_3H_5 + CH_3CO_3H$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 900	$3 \cdot 10^{10}$	0	14 700
101	$C_3H_6 + C_2H_5O_2 = C_3H_5 + C_2H_5O_2H$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 900	$2 \cdot 10^{10}$	0	15 000
102	$C_3H_6 + C_3H_5O_2 = C_3H_5 + C_3H_5O_2H$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	14 900	$2.6 \cdot 10^{10}$	0	15 000
103	$C_3H_6 + HO_2 = C_3H_6O + OH$	$1.3 \cdot 10^{12}$	0	14 900	$1 \cdot 10^{11}$	0	14 200
104	$C_3H_6O + H = C_3H_5O + H_2$	$5 \cdot 10^{12}$	0	1 500	$1 \cdot 10^{12}$	0	20 000
105	$C_3H_6O + OH = C_3H_5O + H_2O$	$2 \cdot 10^{13}$	0	3 060	$4 \cdot 10^7$	0	72 000
106	$C_3H_6O + O = C_3H_5O + OH$	$3 \cdot 10^{13}$	0	5 200	$2 \cdot 10^{12}$	0	10 000
107	$C_3H_6O + HO_2 = C_3H_5O + H_2O_2$	$3.2 \cdot 10^{11}$	1	14 900	$1 \cdot 10^{11}$	0	15 000
108	$C_3H_6O + CH_3 = C_3H_5O + CH_4$	$1.6 \cdot 10^{12}$	0	8 800	$7.1 \cdot 10^{12}$	0	25 000
109	$C_3H_6O + C_2H_3 = C_3H_5O + C_2H_4$	$3 \cdot 10^{12}$	0	14 500	$1 \cdot 10^{11}$	0	15 000
110	$C_3H_6O + C_3H_5 = C_3H_5O + C_3H_6$	$7.9 \cdot 10^{10}$	0	12 400	$1 \cdot 10^{11}$	0	15 000
111	$C_3H_6O + CH_3O = C_3H_5O + CH_3OH$	$1.1 \cdot 10^{11}$	0	1 880	$1 \cdot 10^{10}$	0	15 000
112	$C_3H_6O + CH_3O_2 = C_3H_5O + CH_3O_2H$	$1.6 \cdot 10^{11}$	0	12 000	$2 \cdot 10^{10}$	0	11 000

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	k_{+q}			k_{-q}		
		A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль	A_q , см, моль, с	n_q	E_{aq} , кал, моль
113	$C_3H_6O + C_3H_5O_2 = C_3H_5O + C_3H_5O_2H$	$1.6 \cdot 10^{11}$	0	12 000	$5.2 \cdot 10^9$	0	11 000
114	$C_3H_6 + C_3H_5O_2 = C_3H_6O + C_3H_5O$	$1 \cdot 10^{11}$	0	14 200	0	0	0
115	$CH_3(CHO_2H)CH_2 = C_3H_6 + HO_2$	$2.44 \cdot 10^{19}$	-2.14	18 220	$5.82 \cdot 10^{22}$	-3.23	13 950
116	$C_3H_6 + HO_2 = CH_3(*CHOCH_2*) + OH$	$1.29 \cdot 10^{12}$	0	14 890	0	0	0
117	$(CH_2O_2H)CHCH_3 = C_3H_6 + HO_2$	$5.5 \cdot 10^{14}$	-0.85	15 250	$6.47 \cdot 10^{10}$	0.2	8 275
118	$C_3H_5 = C_3H_4 + H$	$4 \cdot 10^{13}$	0	70 000	$1 \cdot 10^8$	1	0
119	$C_2H_2 + CH_3 = C_3H_5$	$6 \cdot 10^{11}$	0	7 671	—	—	—
120	$C_3H_5 + OH = C_3H_4 + H_2O$	$6 \cdot 10^{12}$	0	0	—	—	—
121	$C_3H_5 + H = C_2H_3 + CH_3$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0	0	—	—	—
122	$C_3H_5 + H = C_3H_4 + H_2$	$1 \cdot 10^{13}$	0	0	$1 \cdot 10^{13}$	0	39 888
123	$C_3H_5 + O = CH_2O + C_2H_3$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0	0			
124	$C_3H_5 + CH_3 = C_3H_4 + CH_4$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$1 \cdot 10^{13}$	0	39 888
125	$C_2H_3 + C_2H_5 = CH_3 + C_3H_5$	$6.6 \cdot 10^{12}$	0.2	4 970	—	—	—
126	$C_3H_5 + O_2 = C_3H_4 + HO_2$	$6 \cdot 10^{11}$	0	9 972	$1.2 \cdot 10^{11}$	0	9 972
127	$C_3H_5 + O_2 = C_3H_5O_2$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0	-2 300	$3.5 \cdot 10^{14}$	-1	15 900
128	$C_3H_5O_2 + HO_2 = C_3H_5O_2H + O_2$	$4.6 \cdot 10^{10}$	0	-2 600	$3 \cdot 10^{12}$	0	39 000
129	$C_3H_5O_2 + CH_4 = C_3H_5O_2H + CH_3$	$1.1 \cdot 10^{13}$	0	20 460	$7.6 \cdot 10^{11}$	0	1 280
130	$C_3H_5O_2 + CH_2O = C_3H_5O_2H + HCO$	$1.3 \cdot 10^{11}$	0	10 500	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
131	$C_3H_5O_2 + CH_3CHO = C_3H_5O_2H + CH_3CO$	$1.1 \cdot 10^{11}$	0	10 000	$2.5 \cdot 10^{10}$	0	10 100
132	$C_3H_5O_2 + CH_3 = C_3H_5O + CH_3O$	$3.8 \cdot 10^{11}$	0	-1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
133	$C_3H_5O_2 + C_3H_5 = 2C_3H_5O$	$3.8 \cdot 10^{11}$	0	-1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
134	$C_3H_5O_2 + HO_2 = C_3H_5O + OH + O_2$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	0	0	0
135	$C_3H_5O_2 + CH_3O_2 = C_3H_5O + CH_3O + O_2$	$3.7 \cdot 10^{12}$	0	2 200	0	0	0
136	$2C_3H_5O_2 = 2C_3H_5O + O_2$	$3.7 \cdot 10^{12}$	0	2 200	0	0	0
137	$C_3H_5O_2H = C_3H_5O + OH$	$4 \cdot 10^{15}$	0	43 000	$1 \cdot 10^{11}$	0	0
138	$C_3H_5 + HO_2 = C_3H_5O + OH$	$8.9 \cdot 10^{12}$	0	0	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
139	$C_3H_5 + CH_3O_2 = C_3H_5O + CH_3O$	$3.8 \cdot 10^{11}$	0	-1 200	$2 \cdot 10^{10}$	0	0
140	$C_3H_5O = CH_2O + C_2H_3$	$1 \cdot 10^{14}$	0	21 600	$1 \cdot 10^{11}$	0	9 000
141	$C_3H_4 + OH = CH_2O + C_2H_3$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$8.5 \cdot 10^{11}$	0	18 189
142	$C_3H_4 + OH = HCO + C_2H_4$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$5.9 \cdot 10^{11}$	0	33 715
143	$C_3H_4 + O = CH_2O + C_2H_2$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$1.1 \cdot 10^{12}$	0	81 730
144	$C_3H_4 + O = HCO + C_2H_3$	$1 \cdot 10^{12}$	0	0	$3 \cdot 10^{10}$	0	30 733

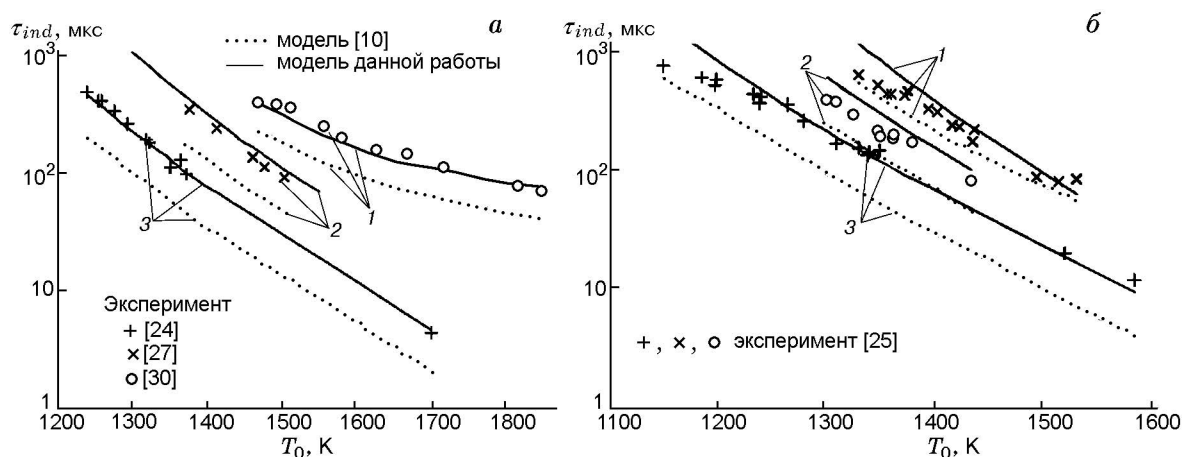


Рис. 1. Зависимость периода индукции от начальной температуры для стехиометрической смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ различного состава при низких (а) и высоких (б) начальных давлениях:

а: 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 1/5/54$, $p_0 = 0.17 \div 0.45$ атм, 2 — $1/5/19$, $p_0 = 1.14 \div 1.26$ атм, 3 — $1/5/25$, $p_0 = 7.82 \div 15.39$ атм; б: 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 0.48/2.4/97.12$, $p_0 = 7.23 \div 9.09$ атм, 2 — $1.6/8/90.4$, $p_0 = 8.36 \div 9.9$ атм, 3 — $3.85/19.23/76.92$, $p_0 = 7.65 \div 14.01$ атм

ные измерения скорости распространения ламинарного пламени, а также эволюции концентраций компонентов при пиролизе или окислении исходного углеводорода в проточном реакторе. За последние десятилетия накоплен достаточно обширный экспериментальный материал по измерению указанных выше характеристик процесса горения пропана в кислороде (воздухе) и его пиролиза. В настоящей работе для верификации кинетической модели использовались данные, полученные с помощью техники ударных труб [24–30, 34] и в проточных реакторах [31–33, 35]. Дано также сопоставление с расчетами времени задержки воспламенения, выполненными по реакционным механизмам [9] и [10], используемым в настоящее время при моделировании различных процессов в смесях C_3H_8/O_2 (воздух). Кинетический механизм, развитый в работе [9], следует отнести к разряду укрупненных механизмов. Он содержит 177 обратимых химических реакций с участием 37 компонентов. Механизм [10], относящийся к разряду детальных, включает в себя также блок реакций с N-содержащими компонентами и состоит из 1207 реакций и 127 компонентов.

Эксперименты в ударных трубах

Обычно в ударных трубах измеряется во времени какой-либо параметр (давление, температура или интенсивность излучения) за падающей или отраженной от торца трубы удар-

ной волной. Резкое изменение этого параметра связывают с моментом воспламенения. Отметим, что в условиях этих экспериментов процессы воспламенения контролируются только кинетикой и процессы переноса не влияют на измеряемые величины, как, например, в диффузионных пламенах.

Время задержки воспламенения τ_{ind} измерялось как для смесей $C_3H_8/O_2/Ar$, так и для смесей $C_3H_8/O_2/N_2$ в широком диапазоне начальных давлений ($p_0 = 0.2 \div 20$ атм), температур ($T_0 = 1000 \div 1900$ К) и составов смеси (эквивалентное соотношение топливо/воздух $\phi = 0.1 \div 2$). Как известно, в большинстве случаев при отражении ударной волны от плоского торца плотность газа за отраженной ударной волной остается постоянной и воспламенение горючей смеси моделируется для идеального невязкого нетеплопроводного газа в замкнутом адиабатическом реакторе. При этом предполагается, что поступательные, вращательные и колебательные степени свободы молекул находятся в термодинамическом равновесии. Система определяющих уравнений для такой системы включает уравнение, описывающее изменение температуры газа, уравнения для концентраций компонентов смеси и уравнение состояния. В качестве начальных условий для данной системы задаются температура и давление газа, а также состав смеси.

Следует отметить, что большинство экс-

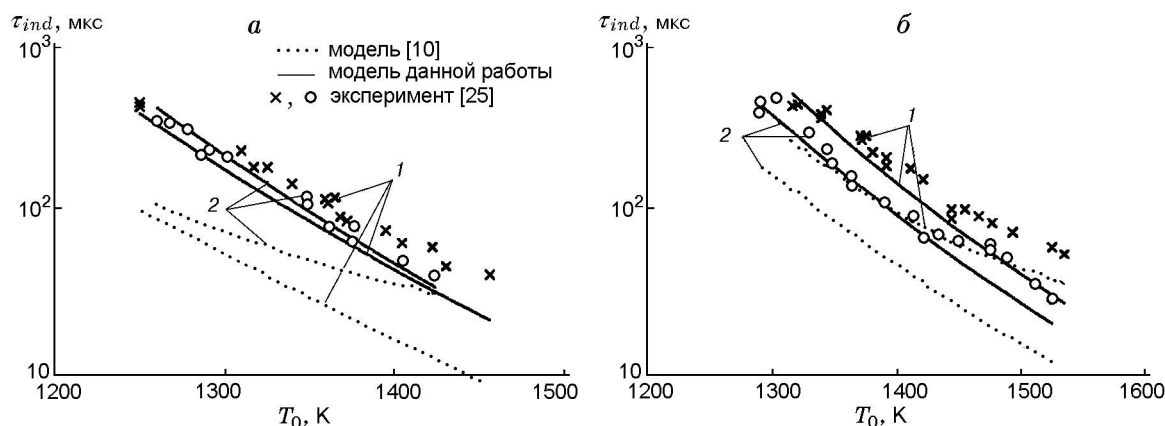


Рис. 2. Зависимость периода индукции от начальной температуры для бедной смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ различного состава:

a: 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 0.8/16/83.2$, $\phi = 0.25$, $p_0 = 7.44 \div 9.66$ атм, 2 — $0.41/16.4/83.19$, $\phi = 0.13$, $p_0 = 7.25 \div 8.92$ атм; *б*: 1, 2 — $\phi = 0.5$, 1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 0.41/4.1/95.49$, $p_0 = 6.16 \div 7.91$ атм, 2 — $0.8/8/91.2$, $p_0 = 6.47 \div 8.56$ атм

периментов в ударных трубах по определению времени задержки воспламенения выполнено при температурах газа за фронтом отраженной ударной волны $T_0 = 1200 \div 1800$ К [24–27, 30] и только в [28] данные получены для более широкого диапазона температур — $1000 < T_0 < 1900$ К. На рис. 1 показаны зависимости $\tau_{ind}(T_0)$, рассчитанные с помощью реакционного механизма [10] и модели данной работы, а также экспериментальные данные [24, 25, 27, 30] для стехиометрической смеси C_3H_8/O_2 , разбавленной Ar. Как видно, реакционный механизм [10] даже в высокотемпературной области ($T_0 > 1200$ К) не позволяет получить удовлетворительного соответствия экспериментальным данным ни при низких, ни при достаточно высоких начальных давлениях. В то же время модель данной работы вполне адекватно описывает измеренные значения τ_{ind} . Расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 30 %. Для целого ряда практических приложений используются не только стехиометрические, но также бедные ($\phi < 1$) и богатые ($\phi > 1$) смеси. На рис. 2 показаны результаты измерений и расчетов по различным реакционным механизмам для бедных смесей $C_3H_8/O_2/Ar$ с $\phi = 0.13, 0.25, 0.5$ при различных температурах газа за отраженной ударной волной. Аналогичные результаты для богатой смеси ($\phi = 2$) представлены на рис. 3. Из сравнения экспериментальных данных с результатами вычислений следует, что модель данной работы описывает с достаточно высокой точ-

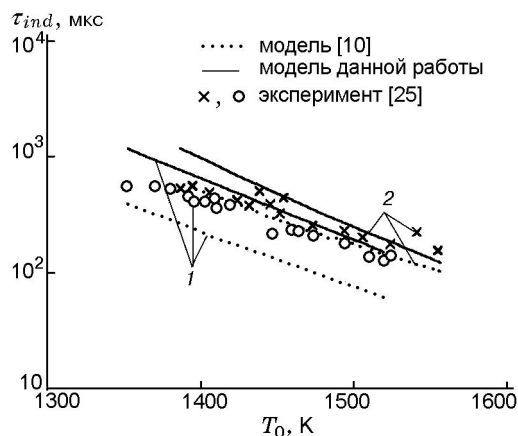


Рис. 3. Зависимость периода индукции от начальной температуры для богатой ($\phi = 2$) смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ различного состава:

1 — $C_3H_8/O_2/Ar = 1.6/4/94.4$, $p_0 = 7.29 \div 8.88$ атм, 2 — $0.84/2.1/97.06$, $p_0 = 6.85 \div 8.28$ атм

ностью результаты измерений как в бедных, так и в богатых пропанокислородных смесях, разбавленных аргоном. В то же время кинетический механизм [10], как и для стехиометрической смеси, дает систематическое занижение величины τ_{ind} по сравнению с экспериментом. Максимальное расхождение наблюдается для бедных смесей: при $\phi = 0.13$ и $T_0 < 1300$ К оно доходит до 4 раз. Для смеси с $\phi = 0.5$ это расхождение заметно меньше, но и здесь оно составляет $1.5 \div 2$ раза.

Рассмотрим теперь, как реакционный механизм [10] и механизм данной работы

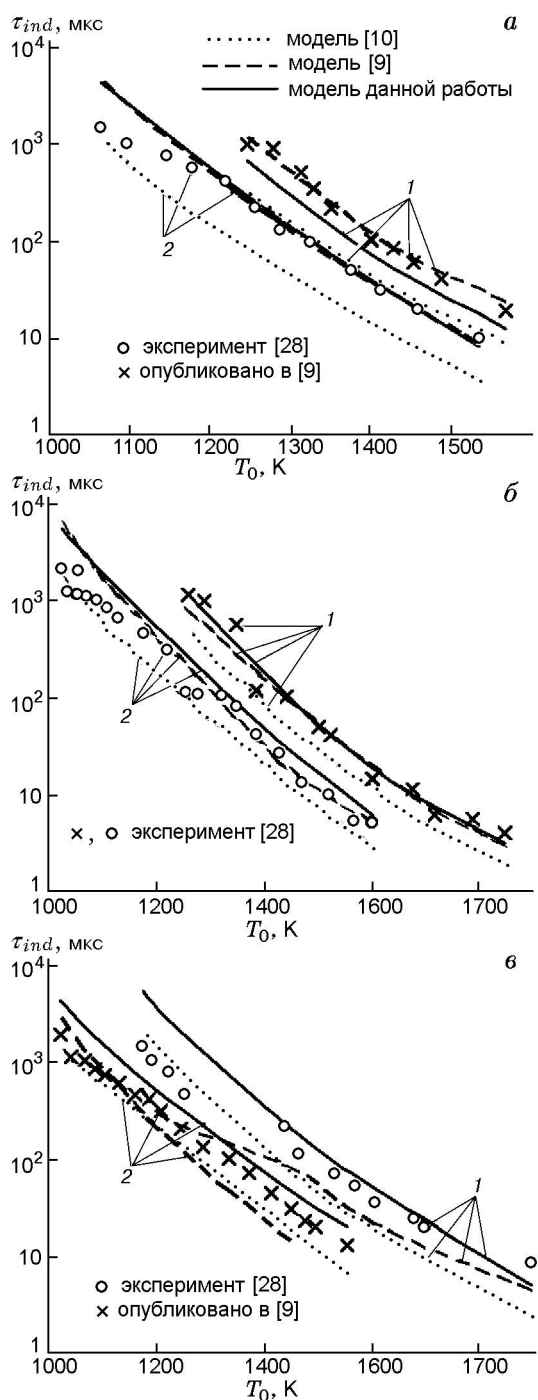


Рис. 4. Зависимость периода индукции от начальной температуры для бедной (а), стехиометрической (б) и богатой (в) смесей C_3H_8 /воздух:

а — $\phi = 0.5$, $p_0 = 2.26 \div 2.34$ (1) и $12.94 \div 19.72$ атм (2); б — $\phi = 1$, $p_0 = 2.05 \div 2.38$ (1) и $12.2 \div 20.0$ атм (2); в — $\phi = 2$, $p_0 = 2.13 \div 3.33$ (1) и $12.17 \div 19.72$ атм (2)

описывают процесс воспламенения в смесях C_3H_8 /воздух при разных значениях ϕ . На рис. 4 приведены результаты расчета τ_{ind} с использованием двух указанных кинетических механизмов и реакционного механизма [9], а также данные экспериментов [28] для бедной ($\phi = 0.5$), стехиометрической ($\phi = 1$) и богатой ($\phi = 2$) пропановоздушных смесей, полученные в диапазоне температур за отраженной ударной волной ($T_0 = 1000 \div 1880$ К) при низких ($p_0 = 2.05 \div 3.34$ атм) и высоких ($p_0 = 12.17 \div 20$ атм) давлениях. Видно, что и для смеси C_3H_8 /воздух реакционный механизм [10] дает в 1.5–2 раза заниженные значения τ_{ind} . Укрупненный реакционный механизм [9] достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, особенно для смеси с $\phi = 0.5$ и 1. В богатой смеси C_3H_8 /воздух данный механизм занижает значения τ_{ind} в 1.2 ÷ 1.5 раза по сравнению с измеренными в эксперименте. Тем не менее реакционный механизм [9] заметно лучше описывает эксперимент, чем модель [10]. Это говорит о том, что отнюдь не всегда дополнительное введение в реакционный механизм различных изомеров высших алленов и изомеров их производных, как это сделано в модели [10], приводит к увеличению прогностической способности.

Механизм данной работы вполне удовлетворительно описывает эксперимент во всем диапазоне рассматриваемых параметров и составов смеси. Лишь в области температур $T_0 = 1050 \div 1200$ К, где время задержки воспламенения $\tau_{ind} \approx 1$ мс, рассчитанные значения τ_{ind} несколько больше полученных в эксперименте. Однако следует отметить, что время 1 мс является для данной ударной трубы некоторой граничной величиной, начиная с которой необходимо учитывать нестационарные эффекты, обусловленные взаимодействием фронта отраженной ударной волны с контактной поверхностью, и пользоваться для моделирования процесса воспламенения простой моделью замкнутого адиабатического реактора и приближением невязкого нетеплопроводного газа при таких временах уже нельзя.

Поскольку в кинетическую модель воспламенения и горения пропана в качестве основного блока входит и реакционный механизм окисления более легких предельных углеводородов CH_4 и C_2H_6 , то естественно, что правильно построенная модель процесса окисления C_3H_8 должна также с высокой точностью предска-

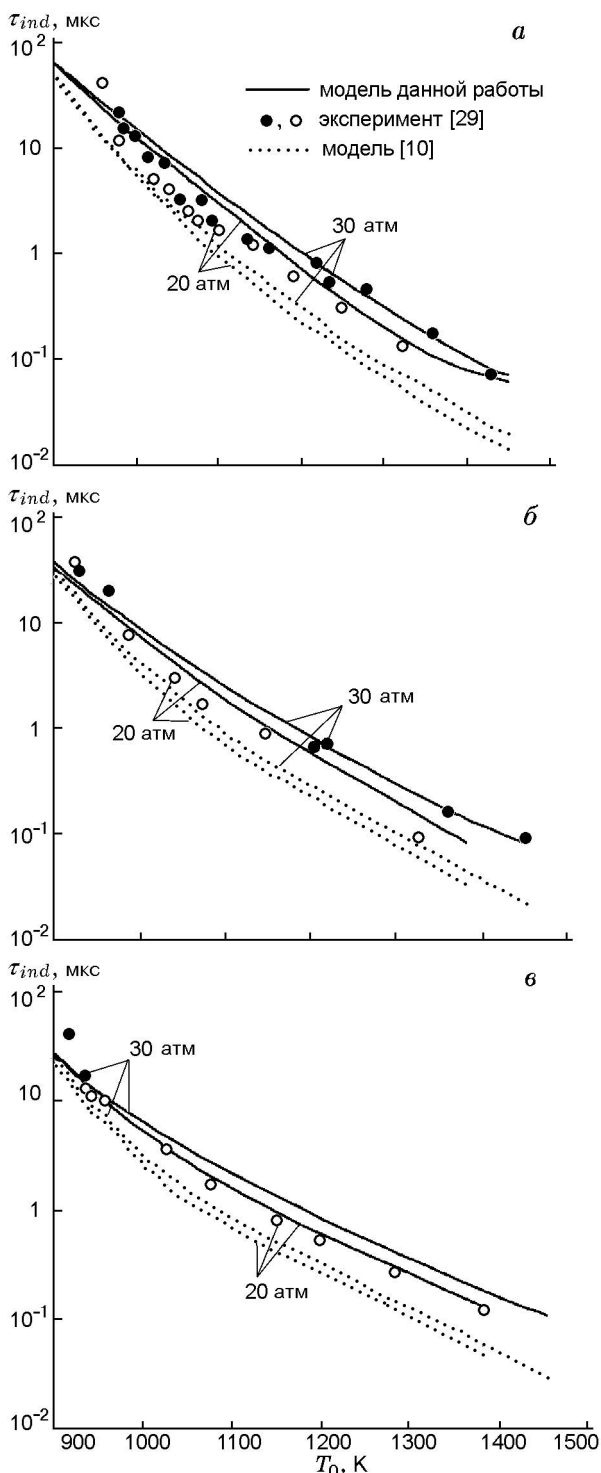


Рис. 5. Зависимость периода индукции от начальной температуры при окислении смесей $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8 = 70/15/15$ ($p_0 = 20$ атм) и $90/6.6/3.3$ ($p_0 = 30$ атм) в воздухе при $\phi = 0.5$ (а), 1 (б) и 2 (в)

зывать значения τ_{ind} при воспламенении смеси этих углеводородов в воздухе. Подобные эксперименты для смесей $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ были выполнены за отраженной ударной волной и на установке быстрого сжатия, их результаты опубликованы в [29]. На рис. 5 приведены времена τ_{ind} , измеренные в [29] для бедной, стехиометрической и богатой смеси $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ с воздухом при $T_0 = 920 \div 1450$ К, $p_0 = 20$ и 30 атм, а также рассчитанные по модели данной работы и модели [10]. Видно, что для всех смесей модель данной работы хорошо описывает эксперимент как в высокотемпературной ($T_0 > 1100$ К), так и в низкотемпературной ($T_0 < 1100$ К) области. Максимальное расхождение между расчетом и экспериментом не превышает 20 %. В то же время реакционный механизм [10] не позволяет адекватно описать экспериментальные данные (наибольшее расхождение достигает 3 раз).

Интересно отметить, что при $850 < T_0 < 1000$ К для смеси низших предельных углеводородов, как и для самого пропана, не проявляется так называемая отрицательная температурная зависимость, когда время задержки воспламенения τ_{ind} уменьшается с понижением температуры. Эта особенность в поведении зависимости $\tau_{ind}(T_0)$ для тяжелых углеводородов n -гептана, n -октана и n -декана наблюдалась в эксперименте начиная уже с $T_0 = 950$ К как для стехиометрических, так и для бедных и богатых углеводородно-воздушных смесей [13, 14], и связана она с доминированием низкотемпературного механизма окисления n -алканов при таких значениях температуры. Для пропана низкотемпературный путь окисления проявляется, по-видимому, при более низких температурах. И хотя прямых измерений времени задержки воспламенения при $T_0 < 850$ К в литературе найти не удалось, тем не менее такой вывод можно сделать на основе экспериментов [11], где измерялась степень конверсии пропана в смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$ в проточном реакторе в диапазоне температур $T_0 = 680 \div 800$ К при $p_0 = 10$ и 15 атм. В этих экспериментах обнаружено немонотонное изменение степени конверсии пропана в зависимости от T_0 в заданном сечении реактора, т. е. при фиксированном времени пребывания газа. Максимальная степень конверсии достигалась при $T_0 = 720 \div 730$ К в момент времени $\tau_{res} = 200$ мс. На рис. 6 приведены результаты расчета по модели данной работы и модели [10] и данные измерений сте-

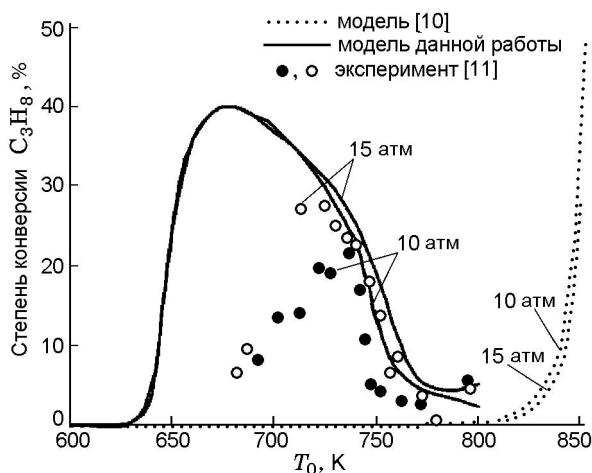


Рис. 6. Степень конверсии C_3H_8 к моменту времени $\tau_{res} = 200$ мс в зависимости от начальной температуры в проточном реакторе для смесей $C_3H_8/O_2/N_2 = 0.4/5/19.75$ ($\phi = 0.4$, $p_0 = 10$ атм) и $0.4/5/32.13$ ($\phi = 0.4$, $p_0 = 15$ атм)

пени конверсии. Видно, что модель данной работы вполне удовлетворительно описывает эксперимент, в отличие от модели [10], которая вообще не воспроизводит локального максимума низкотемпературной конверсии. Более того, максимальное значение степени конверсии, рассчитанное по модели данной работы, отличается от полученного в эксперименте не более чем на 30 % при $p_0 = 15$ атм и на 40 % при $p_0 = 10$ атм. Хотя в расчетах эти значения достигаются при меньших температурах, чем в эксперименте ($T_{0\max} = 680$ К вместо $720 \div 730$ К), но различие значений $T_{0\max}$ составляет всего 6 %. Аномальная температурная зависимость конверсии пропана объясняется влиянием реакций второго присоединения молекулы O_2 в низкотемпературном механизме окисления пропана. В модели данной работы содержатся три реакции данного типа — это реакции № 30–32, представленные в таблице.

Интересно проанализировать, чем обусловлено отличие значений τ_{ind} , рассчитанных по модели данной работы и модели [10]. Как следует из представленных на рис. 1–4 зависимостей $\tau_{ind}(T_0)$, реакционный механизм [10] предсказывает более раннее воспламенение смесей C_3H_8/O_2 и $C_3H_8/воздух$, чем это наблюдается в эксперименте и прогнозируется механизмом данной работы. Поскольку самовоспламенение углеводородно-кислородных (воздушных) смесей определяется скоростью

развития цепного процесса, можно предположить, что механизм [10] дает завышенную скорость образования активных радикалов C_2H_5 , CH_3 , OH и атомов O , ответственных за развитие цепного процесса при окислении пропана. Численные расчеты подтверждают это предположение.

На рис. 7 для бедной ($\phi = 0.13$) смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ с $p_0 = 7.248$ атм и $T_0 = 1261$ К (при этих условиях расхождение между измеренными и рассчитанными по модели [10] значениями τ_{ind} максимально и достигает 5 раз) показаны изменения температуры газа и концентраций γ_i основных компонентов смеси во времени, рассчитанные по реакционному механизму [10] и механизму данной работы. Видно, что при использовании модели [10] концентрации практически всех основных компонентов, вплоть до момента воспламенения, выше. Это и приводит к более низким значениям времени индукции, рассчитанном по модели [10], в $3 \div 5$ раз по сравнению с данными измерения. Больше (в 10 раз) количество CH_3 и C_2H_5 в начальном диапазоне времени $t = 10^{-10} \div 10^{-7}$ с объясняется более интенсивной (в $6 \div 7$ раз) мономолекулярной диссоциацией C_3H_8 в модели [10] по сравнению с моделью данной работы. В этом же интервале времени C_2H_5 активно диссоциирует на компоненты C_2H_4 и H , причем по модели [10] скорость диссоциации C_2H_5 примерно в 2 раза больше из-за различия значений константы скорости этой реакции. Кроме того, при $t = 10^{-7} \div 10^{-4}$ с концентрации C_2H_5 и C_3H_6 при расчете по модели [10] становятся соответственно в 100 и 10 раз больше.

Пиролиз пропана

Экспериментальные измерения различных компонентов, образующихся при пиролизе пропана (термическом разложении пропана в инертном газе), были проведены как в ударных трубах, так и в проточных реакторах [12, 35, 36]. Эти данные могут служить основой для тестирования разработанных реакционных механизмов. На рис. 8 показаны концентрации атомов H при пиролизе смеси пропана (5 ppm) с аргоном при различных температурах за отраженной ударной волной, измеренные в [12] и рассчитанные по модели данной работы. Можно отметить хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента при всех значениях T_0 .

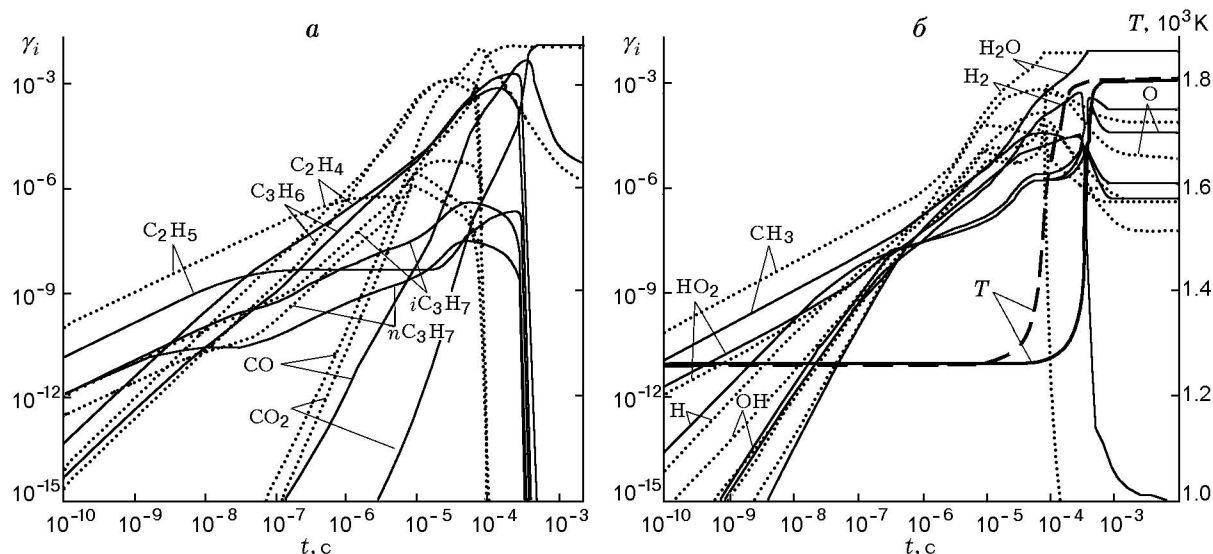


Рис. 7. Изменение молярных долей основных компонентов и температуры газа во времени при воспламенении бедной ($\phi = 0.13$) смеси $C_3H_8/O_2/Ar = 0.41/16.4/83.19$ ($p_0 = 7.248$ атм и $T_0 = 1261$ K):

сплошные и пунктирные линии соответствуют расчетам по модели данной работы и по модели [10]

Изменение концентрации различных углеводородов и H_2 при пиролизе смеси C_3H_8 с аргоном в зависимости от температуры газа за отраженной ударной волной изучалось в [35]. Экспериментальные данные [35] и результаты расчетов γ_i/γ_0 (γ_0 — молярная доля C_3H_8 при $T_0 = 1050$ K), выполненные по модели данной работы, представлены на рис. 9. Отметим, что в экспериментах [35] измеряли кон-

центрации двух изомерных форм C_3H_4 . Поскольку в нашей кинетической модели изомерные формы C_3H_4 не рассматриваются, то на рис. 9 экспериментальные значения концентрации C_3H_4 представлены суммой концентраций этих изомеров. Видно, что по концентрациям основных компонентов пиролиза пропана соответствие расчетов эксперименту вполне удовлетворительное. Лишь рассчитанная относительная концентрация компонента C_2H_2 заметно отличается от экспериментально измеренной. Следует также отметить существенное отличие рассчитанного и измеренного профилей относительной концентрации пропана при $T_0 > 1400$ K. Эксперименты указывают на замедление скорости разложения пропана с ростом T_0 , что противоречит экспериментальным данным, полученным при исследовании пиролиза других предельных углеводородов. Расчеты по модели данной работы, наоборот, предсказывают ускорение процесса пиролиза с увеличением T_0 (как при $T_0 < 1400$ K, так и при $T_0 > 1400$ K), что коррелирует с данными измерений степени конверсии при пиролизе других углеводородов (n -октана и n -декана) в зависимости от начальной температуры. Кстати, и результаты работы [12] по изменению концентрации атомов H указывают на ускорение процесса пиролиза пропана с ростом T_0 .

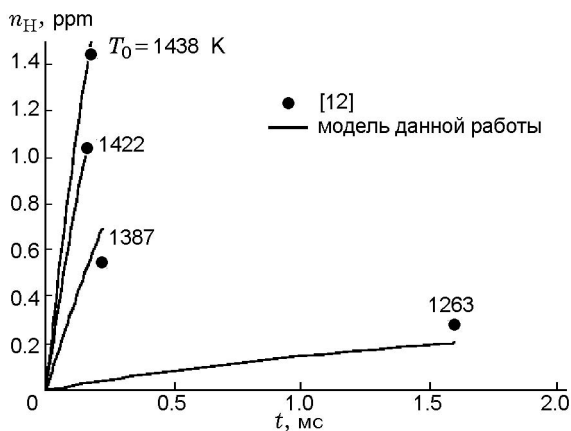


Рис. 8. Изменение молярной доли атомов H во времени при пиролизе смеси 5 ppm C_3H_8 с аргоном при $p_0 = 2$ атм и различных начальных температурах

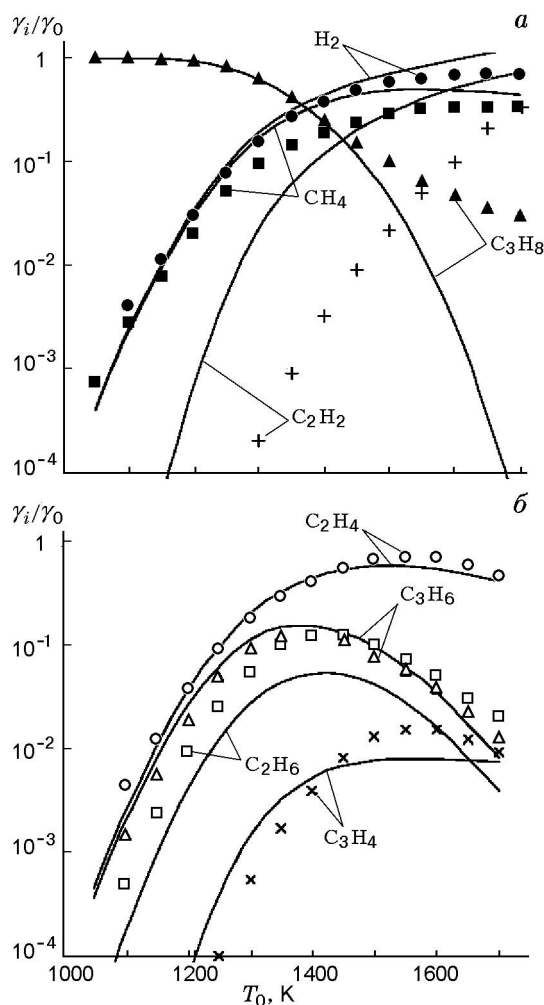


Рис. 9. Зависимость от начальной температуры относительных концентраций (γ_i/γ_0 , где γ_0 — молярная доля C_3H_8 при $T_0 = 1050$ K) основных компонентов смеси $C_3H_8/Ar = 1.6/98.4$ при $p_0 = 7$ атм в момент времени $t = 1$ мс:

символы — измерения [35], линии — расчет по модели данной работы

Распространение ламинарного пламени

Как отмечалось ранее, для тестирования кинетических моделей, помимо результатов экспериментов по задержкам воспламенения и изменения концентраций отдельных компонентов в проточном реакторе, часто используются и данные измерений скорости распространения ламинарного пламени. Это исключительно важная характеристика процесса дефлаграционного горения, поскольку она определяет скорость выгорания смеси. Измерения скорости распространения ламинарного пламе-

ни были проведены в работах [31–33] и [42–45] соответственно для пропановоздушной и пропиленовоздушной смесей при $T_0 = 300$ K и $p_0 = 1$ атм в достаточно широком диапазоне изменения эквивалентного соотношения топлива/воздух ($\phi = 0.6 \div 1.7$).

На рис. 10 представлены данные экспериментального измерения скорости ламинарного пламени u_n для смеси C_3H_8 /воздух при различных значениях ϕ и результаты расчетов по различным кинетическим моделям (модель [10], известная модель GRI-Mech 3.0 [4] и модель данной работы). Следует отметить, что для пропановоздушной смеси все экспериментальные данные находятся в достаточно хорошем соответствии друг с другом, а наилучшее соответствие эксперименту дает модель данной работы. Реакционный механизм [10] несколько завышает значения u_n , особенно в диапазоне $\phi = 1 \div 1.35$, однако завыше-

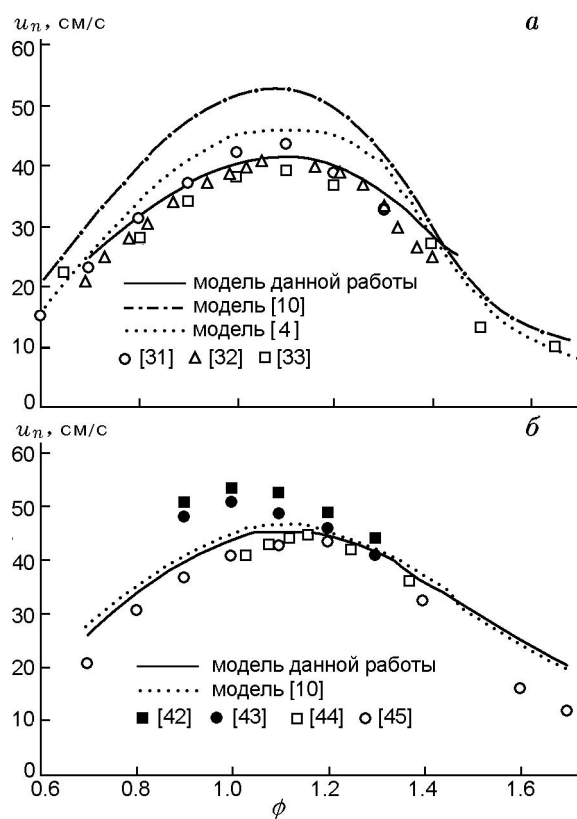


Рис. 10. Зависимость скорости ламинарного пламени от коэффициента ϕ для смесей C_3H_8 /воздух (а) и C_3H_6 /воздух (б) при начальных условиях $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ атм (точки — данные экспериментов)

ние не превышает 20 %. Модель GRI-Mech 3.0 дает еще большее завышение u_n , для бедных смесей оно может составлять 30 %. Отметим, что расчеты скорости распространения ламинарного пламени по всем кинетическим моделям проводились с использованием пакета программ CHEMKIN 4.0 [46].

На рис. 10,б представлены результаты расчетов u_n для смеси C_3H_6 /воздух при различных значениях ϕ и данные измерений. Хорошо видно, что модель данной работы и модель [10] дают практически одинаковые значения u_n . Обе модели с высокой точностью описывают данные [44, 45]. В то же время результаты измерения u_n [42, 43] существенно (до 40 %) превышают результаты расчетов по модели данной работы и модели [10] для бедных пропиленовоздушных смесей.

Определим теперь, какие реакции оказывают наибольшее влияние на скорость распространения ламинарного пламени при различных составах пропановоздушной смеси. Для этой цели воспользуемся общепринятой процедурой анализа чувствительности. На рис. 11 показаны результаты расчета коэффициентов чувствительности скорости распространения ламинарного пламени к изменению скоростей отдельных реакций для бедной ($\phi = 0.6$), стехиометрической ($\phi = 1$) и богатой ($\phi = 1.6$)

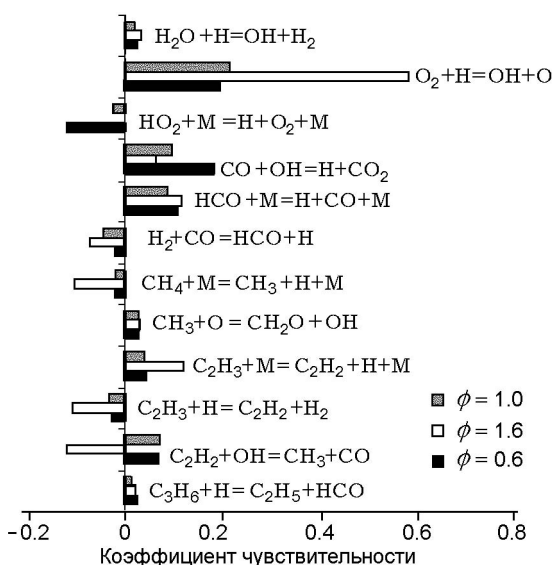


Рис. 11. Анализ главных коэффициентов чувствительности скорости распространения фронта пламени к константам реакций для смеси C_3H_6 /воздух при начальных условиях $T_0 = 300$ K, $p_0 = 1$ атм

смесей. Из приведенной на рис. 11 диаграммы видно, что в бедной и стехиометрической смесях наибольшее влияние на скорость распространения пламени оказывают реакции разветвления и продолжения цепи с участием активных атомов O, H и радикалов CH_3 и OH: $O_2 + H = OH + O$, $CO + OH = H + CO_2$, $CH_3 + O = CH_2O + OH$. Также весьма существенны реакции обрыва цепи $H + O_2 + M = HO_2 + M$ и $HCO + M = H + CO + M$. Заметно меньше влияние реакций с участием неопределенных углеводородов C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_3H_6 . В богатой смеси ситуация несколько иная. Здесь доминирует реакция разветвления цепи $O_2 + H = OH + O$. Заметно меньшее влияние на величину U_n оказывают реакции обрыва цепи $HCO + M = H + CO + M$ и $CH_3 + H + M = CH_4 + M$ и реакция продолжения цепи $CO + OH = H + CO_2$. Однако существенно большую роль, чем в смесях с $\phi \leq 1$, играют реакции с углеводородными радикалами C_2H_3 и C_2H_2 .

ВЫВОДЫ

Разработана детальная кинетическая модель воспламенения и горения пропана в смеси с кислородом или воздухом, включающая как высоко-, так и низкотемпературный механизм окисления пропана и содержащая 599 обратимых реакций с участием 92 компонентов.

Тестирование данной модели на экспериментальных данных по задержкам воспламенения, скорости распространения ламинарного пламени и изменению концентраций отдельных компонентов при окислении пропана и его пиролизе в проточном реакторе показало, что предложенный реакционный механизм вполне адекватно описывает эксперименты в широком диапазоне температуры ($T_0 = 680 \div 1900$ K), давления ($p_0 = 0.17 \div 30$ атм) и составов смеси ($\phi = 0.13 \div 2$) и позволяет получить существенно лучшее соответствие экспериментальным данным, чем другие современные модели. Особенно это относится к экспериментам по низкотемпературному окислению в проточном реакторе, где созданные к настоящему времени реакционные механизмы даже качественно не описывают эксперимент. Еще одним достоинством разработанной кинетической модели является ее способность правильно предсказывать такие интегральные характеристики, как время задержки воспламенения и скорость распространения ламинарного пламени для смесей легких углеводородов ($CH_4/C_2H_6/C_3H_8$) и для

смеси пропилена с воздухом. На основе анализа чувствительности, установлено, что степень влияния различных реакций на скорость распространения ламинарного пламени в пропановоздушной смеси существенно зависит от ее состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Frenklach M., Bornside D. E.** Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures // *Combust. and Flame.* — 1984. — V. 56, N 1. — P. 1–27.
2. **Leung K. M., Lindstedt R. P.** Detailed kinetic modeling of C_1 – C_3 alkane diffusion flames // *Combust. and Flame.* — 1995. — V. 102, N 1–2. — P. 129–168.
3. **Даутов Н. Г., Старик А. М.** К вопросу о выборе кинетической схемы при объемной реакции метана с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1997. — Т. 38, № 2. — С. 207–230.
4. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R., Song S., Gardiner W. C., Lissianski V., Qin Z.** GRI Mech 3. 1999. — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
5. **Naik C. V., Dean A. M.** Modeling high pressure ethane oxidation and pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 437–443.
6. **Refael S., Sher E.** Reaction kinetics of hydrogen-enriched methane-air and propane-air flames // *Combust. and Flame.* — 1989. — V. 78, N 3/4. — P. 326–338.
7. **Kojima S.** Detailed modeling of *n*-butane autoignition chemistry // *Combust. and Flame.* — 1994. — V. 99, N 1. — P. 87–136.
8. **Старик А. М., Титова Н. С., Яновский Л. С.** Особенности кинетики окисления продуктов термического разложения C_3H_8 и $n-C_4H_{10}$ в смеси с воздухом // *Кинетика и катализ.* — 1999. — Т. 40, № 1. — С. 11–26.
9. **Petrova M. V., Williams F. A.** A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion // *Combust. and Flame.* — 2006. — V. 144, N 3. — P. 526–544.
10. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. 1998. Release 0.4. — <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
11. **Koert D. N., Pitz W. J., Bozzelli J. W., Cernansky N. P.** Chemical kinetic modeling of high-pressure propane oxidation and comparison to experimental results // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 633–640.
12. **Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C.** Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1992. — V. 24, N 9. — P. 813–837.
13. **Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T.** Wide-range kinetic modeling study of the pyrolysis, partial oxidation, and combustion of heavy *n*-alkanes // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2005. — V. 44. — P. 5170–5183.
14. **Westbrook C. K., Pitz W. J., Herbinet O., Curran H. J., Silke E. J.** A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of *n*-alkane hydrocarbons from *n*-octane to *n*-hexadecane // *Combust. and Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 181–199.
15. **You X., Egolfopoulos F. N., Wang H.** Detailed and simplified kinetic models of *n*-dodecane oxidation: The role of fuel cracking in aliphatic hydrocarbon combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 403–410.
16. **Varatharajan B., Williams F. A.** Ethylene ignition and detonation chemistry. Pt 2: Ignition histories and reduced mechanisms // *J. Propulsion and Power.* — 2002. — V. 18, N 2. — P. 344–362.
17. **Waly M. M. Y., Li S. C., Williams F. A.** Structures of non-sooting counterflow diluted acetylene-air flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 2005–2012.
18. **Старик А. М., Луховицкий Б. И., Титова Н. С.** О механизмах инициирования горения в смесях $CH_4(C_2H_2)$ /воздух/ O_3 при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением // *Кинетика и катализ.* — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
19. **Lopez J. G., Rasmussen C. L., Alzueta M. U., Gao Y., Marshall P., Glarborg P.** Experimental and kinetic modeling study of C_2H_4 oxidation at high pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 367–375.
20. **Wilk R. D., Cernansky N. P., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Propene oxidation at low and intermediate temperatures: a detailed chemical kinetic study // *Combust. and Flame.* — 1989. — V. 77, N 2. — P. 145–170.
21. **Touchard S., Fournet R., Glaude P. A., Warth V., Battin-Leclerc F., Vanhove G., Ribaucour M., Minetti R.** Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1073–1081.
22. **Metcalfe W. K., Pitz W. J., Curran H. J., Simmie J. M., Westbrook C. K.** The development of a detailed chemical kinetic mechanism for diisobutylene and comparison to shock tube ignition times // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 377–384.
23. **Bounaceur R., Warth V., Sirjean B., Glaude P. A., Fournet R., Battin-Leclerc F.** Influence of the position of the double bond on the autoignition of linear alkenes at low temperature // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 387–394.
24. **Burcat A., Scheller K., Lifshitz A.** Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C_1 – C_5 alkanes // *Combust. and Flame.* — 1971. — V. 16, N 1. — P. 29–33.

25. **Burcat A., Scheller K., Lifshitz A., Skinner G. B.** Shock-tube investigation of ignition in propane-oxygen-argon mixtures // *Proc. Combust. Inst.* — 1971. — V. 13. — P. 745–755.
26. **Борисов А. А., Кнорре В. Г., Пчельников А. В., Скачков Г. И., Трошин К. Я.** Воспламенение воздушных смесей пропана в широком диапазоне температур // *Хим. физика.* — 2000. — Т. 19, № 8. — С. 68–73.
27. **Horning D. C., Davidson D. F., Hanson R. K.** Study of the high-temperature autoignition of *n*-alkane/O₂/Ar mixtures // *J. Propulsion and Power.* — 2002. — V. 18, N 2. — P. 363–371.
28. **Penyazkov O. G., Ragotner K. A., Dean A. J., Varatharajan B.** Autoignition of propane-air mixtures behind reflected shock waves // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1941–1947.
29. **Healy D., Curran H. J., Simmie J. M., Kalitan D. M., Zinner C. M., Barrett A. B., Petersen E. L., Bourque G.** Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures // *Combust. and Flame.* — 2008. — V. 155, N 3. — P. 441–448.
30. **Kosarev I. N., Aleksandrov N. L., Kindysheva S. V., Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu.** Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma: C₂H₆- to C₅H₁₂-containing mixtures // *Combust. and Flame.* — 2009. — V. 156, N 1. — P. 221–233.
31. **Kwon S., Tseng L.-K., Faeth G. M.** Laminar burning velocities and transition to unstable flames in H₂/O₂/N₂ and C₃H₈/O₂/N₂ mixtures // *Combust. and Flame.* — 1992. — V. 90, N 3–4. — P. 230–246.
32. **Vagelopoulos C. M., Egolfopoulos F. N.** Direct experimental determination of laminar flame speeds // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27. — P. 513–519.
33. **Sun C. J., Sung C. J., He L., Law C. K.** Dynamics of weakly stretched flames: quantitative description and extraction of global flame parameters // *Combust. and Flame.* — 1999. — V. 118, N 1–2. — P. 108–128.
34. **Davidson D. F., Herbon J. T., Horning D. C., Hanson R. K.** OH concentration time histories in *n*-alkane oxidation // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2001. — V. 33. — P. 775–783.
35. **Lifshitz A., Frenklach M.** Mechanism of the high temperature decomposition of propane // *J. Phys. Chem.* — 1975. — V. 79, N 7. — P. 686–692.
36. **Кталхеман М. Г., Намятов И. Г., Емелькин В. А., Поздняков Б. А.** Исследование высокотемпературного пиролиза пропана в реакторе быстрого смешения // *Теплофизика высоких температур.* — 2009. — Т. 47, № 5. — С. 741–751.
37. **Starik A. M., Kuleshov P. S., Titova N. S.** Comprehensive analysis of combustion initiation in methane-air mixture by resonance laser radiation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2009. — V. 42. — P. 175503.
38. **Старик А. М., Титова Н. С., Шарипов А. С., Козлов В. Е.** О механизме окисления синтез-газа // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 3–19.
39. **Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combust. and Flame.* — 2002. — V. 129, N 3. — P. 253–280.
40. **Curran H. J.** — http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html.
41. **Burcat A., Ruscic B.** Ideal gas thermochemical database with updates from active thermo-chemical tables. — <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics>.
42. **Gunther R., Janisch G.** Meßwerte der Flammgeschwindigkeit von Gasen und Gasmischungen // *Chemie Ing. Technik.* — 1971. — Bd 43, Iss. 17. — S. 975–978.
43. **Gibbs G. J., Calcote H. F.** Effect of molecular structure on burning velocity // *J. Chem. Eng. Data.* — 1959. — V. 4, N 3. — P. 226–237.
44. **Gerstein M., Levine O., Wong E. L.** Flame propagation. II. The determination of fundamental burning velocities of hydrocarbons by a revised tube method // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — V. 73, N 1. — P. 418–422.
45. **Davis S. G., Law C. K., Wang H.** Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames // *Combust. and Flame.* — 1999. — V. 119, N 4. — P. 375–399.
46. **Kee R. J. et al.** CHEMKIN Release 4.0. — Reaction Design, Inc., San Diego, CA, 2004.

*Поступила в редакцию 16/IV 2010 г.,
в окончательном варианте — 17/V 2010 г.*